

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-255307

(43) 公開日 平成4年(1992)9月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 2 9 C 33/38		8927-4 F		
B 0 5 D 1/18		8616-4 D		
B 2 8 B 7/38		7351-4 G		
B 2 9 C 33/60		8927-4 F		
B 3 2 B 9/00	Z	7365-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数7(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-38132

(22) 出願日 平成3年(1991)2月6日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 曾我 眞守

大阪府門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

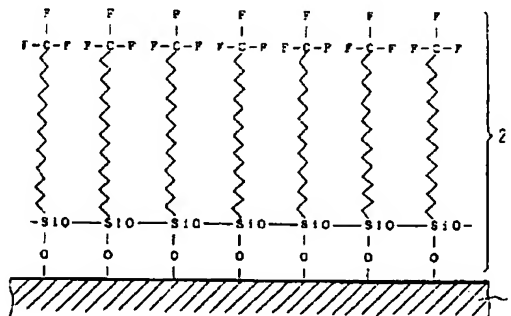
(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54) 【発明の名称】 成形用部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 フッ素を含む単分子膜からなる薄膜と、金型などの成形用部材の基材とを化学結合させて形成することにより、耐久性に優れ、防汚性と離型性に優れたものとする。

【構成】 金型などの基材表面の水酸基を利用し、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭素鎖を含むクロロシラン系界面活性剤を混ぜた非水系溶媒に接触させ、金型などの表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて単分子膜を金型基材の表面に化学結合により形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に薄膜が形成された成形用部材であって、前記薄膜はフッ素を含む化学吸着単分子膜からなり、かつ前記薄膜は基材と化学結合によって形成されてなることを特徴とする成形用部材。

【請求項2】 化学吸着単分子膜からなる薄膜が、基材側に少なくともシロキサン系単分子膜が介在して形成され、フッ素を含む基が表層側に位置している請求項1の成形用部材。

【請求項3】 成形用部材が、プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールから選ばれる請求項1または2記載の成形用部材。

【請求項4】 成形用部材を洗浄した後、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ , Xは官能基) を有し、他の一端にフッ化炭素基を有するクロロシラン系界面活性剤を溶かした有機溶媒を、前記部材と接触させ、前記活性剤よりなる化学吸着単分子膜を前記部材表面全体に亘り形成する工程を含むことを特徴とする成形用部材の製造方法。

【請求項5】 成形用部材を洗浄した後、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記部材表面の酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させ、前記物質を前記部材表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記部材上に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記部材上にシラノール基を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ , Xは官能基) を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を前記部材上に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含むことを特徴とする成形用部材の製造方法。

【請求項6】 クロロシリル基を複数個含む物質として  $\text{SiCl}_4$ 、または  $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-\text{SiCl}_2\text{O}-\text{SiCl}_3$  ( $n$ は整数) を用いる請求項4または5記載の成形用部材の製造方法。

【請求項7】 一端にクロロシラン基を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤として、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_p-\text{R}-\text{SiXCl}_2$  ( $n$ は0または整数、Rはアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ -基または酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、XはHまたはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2) を用いる請求項4または5記載の成形用部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂成形、各種窯業物

体の成形やセラミックス成形等に用いられる金型等の成形用部材に関するものである。さらに詳しくは、離型性効果、撥水撥油効果、防汚効果、防錆効果等の高い高性能成形用部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 樹脂成形、陶磁器などの各種窯業物体の成形やセラミックス成形等には、プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールなど多くの部材が用いられる。

【0003】 従来、成形用部材の汚れを防止したり離型性を向上するためには、表面をできるだけ滑らかにするか、シリコン系やフッ素系の離型剤を塗布するしか方法がなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記従来技術においては、離型剤を塗布しても長期間離型効果があるわけではなく、ある一定の時間ないしはサイクルで離型剤を塗布することが必要になる。したがって耐久性に問題があるという課題があった。

【0005】 本発明は、前記従来技術の課題を解決するため、耐久性に優れ、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果が高く離型性能の優れた高性能成形用部材を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するため、本発明の成形用部材は、基材表面に薄膜が形成された成形用部材であって、前記薄膜はフッ素を含む化学吸着単分子膜からなり、かつ前記薄膜は基材と化学結合によって形成されてなることを特徴とする。

【0007】 前記構成においては、化学吸着単分子膜からなる薄膜が、基材側に少なくともシロキサン系単分子膜が介在して形成され、フッ素を含む基が表層側に位置していることが好ましい。

【0008】 前記構成においては、成形用部材が、プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロール等を代表的なものとして選ぶことができる。

【0009】 本発明の第1番目の製造方法は、成形用部材を洗浄した後、一端にクロロシラン基 ( $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$  基、 $n=1, 2, 3$ , Xは官能基) を有し、他の一端にフッ化炭素基を有するクロロシラン系界面活性剤を溶かした有機溶媒を、前記部材と接触させ、前記活性剤よりなる化学吸着単分子膜を前記部材表面全体に亘り形成する工程を含むことを特徴とする。

【0010】 また本発明の第2番目の製造方法は、成形

用部材を洗浄した後、クロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて、前記部材表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基とを反応させ、前記物質を前記部材表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記部材上に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去した後、水と反応させて、前記部材上にシラノール基（ $\text{SiOH}$ 基）を複数個含む物質よりなる単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ ,  $\text{X}$ は官能基）を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤を前記部材上に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とを含むことを特徴とする。

【0011】また、前記第2番目の製造方法において、クロロシリル基を複数個含む物質として $\text{SiCl}_4$ 、または $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl-SiCl}_2\text{O}$ 、 $\text{SiCl}_3$ （ $n$ は整数）を用いることが好ましい。

【0012】前記両製造方法において、一端にクロロシラン基を有し他の一端に直鎖状フッ化炭素基を含むクロロシラン系界面活性剤として、 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_n\text{-R-SiCl}_3$ （ $n$ は0または整数、 $\text{R}$ はアルキル基、エチレン基、アセチレン基、 $\text{Si}$ -基または酸素原子を含む置換基を表わすがなくとも良い、 $\text{X}$ は $\text{H}$ またはアルキル基等の置換基、 $p$ は0または1または2）を用いることが好ましい。

【0013】

【作用】前記本発明によれば、薄膜はフッ素を含む化学吸着単分子膜を少なくとも含み、かつ前記薄膜は基材と化学結合によって形成されているので、耐久性に優れ、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果の高い離型性能の優れた高性能成形用部材とすることができる。また、きわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を成形用部材表面に形成するため、成形用部材本来の形状を損なうことがない。さらに、この薄膜はフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。また、耐熱性も $300^\circ\text{C}$ 以上ある。従って、撥水撥油防汚効果が高く離型性能の優れた高性能成形用部材を提供することができる。

【0014】また本発明方法は、前記薄膜を合理的に効率よく製造することができる。

【0015】

【実施例】一般の成形用部材は、金属であるため表面に水酸基を含む自然酸化膜がある。そこで、一端にクロロシラン基（ $\text{SiCl}_n\text{X}_{3-n}$ 基、 $n=1, 2, 3$ ,  $\text{X}$ は官能基）を有する直鎖状炭素鎖を含む分子、例えばフッ化炭素基及びクロロシラン基を含むクロロシラン系界面活性剤混ぜた非水系溶媒に接触させて前記成形用部材表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のク

ロロシリル基を反応させて前記物質よりなる単分子膜を前記成形用部材表面に析出させる、あるいはクロロシリル基を複数個含む物質を混ぜた非水系溶媒に接触させて前記成形用部材表面の水酸基と前記クロロシリル基を複数個含む物質のクロロシリル基を反応させて前記物質を前記成形用部材表面に析出させる工程と、非水系有機溶媒を用い前記成形用部材表面に残った余分なクロロシリル基を複数個含む物質を洗浄除去し、前記成形用部材上にクロロシリル基を複数個含む物質よりなるシロキサン系単分子膜を形成する工程と、一端にクロロシラン基を有する直鎖状炭素鎖を含むシラン系界面活性剤を成形用部材上に化学吸着し単分子吸着膜を累積する工程とにより成形用部材表面にフッ化炭素系化学吸着単分子累積膜を形成できる。

【0016】以下に本発明に関する成形用部材として、プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロール等で代表される離型性の高い高性能部材があるが、代表例としてプレス用金型を取り上げ順に説明する。

【0017】実施例1

まず、加工の終了した鋼鉄性金型（ $\text{Cr}$ メッキしてあっても同じ）1を用意し（図1）、有機溶媒で洗浄した後、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_n\text{-(CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80% $n$ -ヘキサデカン（トルエン、キシレン、ジシクロヘキシルでもよい）、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記金型を2時間程度浸漬すると、金型の表面は自然酸化膜が形成されており、その酸化膜表面には水酸基が多数含まれているので、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質の $\text{SiCl}$ 基と前記水酸基が反応し脱塩酸反応が生じ金型表面全面に $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_n\text{-(CH}_2)_2\text{Si(O-)}_3$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜2が金型の表面と化学結合した状態でおよそ15オングストロームの膜厚で形成できた。なお、単分子膜はきわめて強固に化学結合しているので全く剥離することがなかった。なお、材質の異なる金型、例えばアルミニウムやステンレス製でも、表面は自然酸化膜でおおわれていたので当然水酸基が含まれおり、上述と同様の単分子膜を吸着時間を調整するのみで同様の方法を用い形成できた。

【0018】この金型を用い実使用を試みたが、処理しないものに比べ汚物の付着を大幅に低減できた、またたとえ付着した場合にもブラシでこする程度で簡単に除去できた。また、離型剤を用い無くとも、離型性に全く問題はなかった。さらにまた、傷は全く付かなかった。また、油脂分汚れでも除去は水洗のみで可能であった。

【0019】実施例2

5

親水性ではあるが水酸基を含む割合が少ないステンレス製金型の場合、トリクロロシリル基を複数個含む物質（例えば、 $\text{SiCl}_4$ 、または $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$ （ $n$ は整数）。特に、 $\text{SiCl}_4$ を用いれば、分子が小さく水酸基に対する活性も大きいので、金型表面を均一に親水化する効果大きい）を混ぜた非水系溶媒、例えばクロロホルム溶媒に1重量パーセント溶解した溶液に30分間程度浸漬すると、ステンレス製金型表面11には親水性のOH基12が多少とも存在するので（図3）、表面で脱塩酸反応が生じトリクロロシリル基を複数個含む物質のクロロシラン単分子膜が形成される。

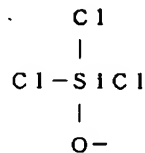
【0020】例えば、トリクロロシリル基を複数個含む物質として $\text{SiCl}_4$ を用いれば、金型11表面には少量の親水性のOH基が露出されているので、表面で脱塩酸反応が生じ、下記

【化1】や

【化2】のように分子が $-\text{SiO}-$ 結合を介して表面に固定される。

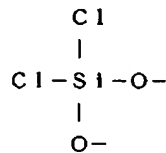
【0021】

【化1】



【0022】

【化2】



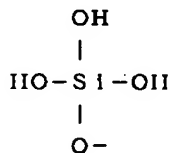
その後、非水系の溶媒例えばクロロホルムで洗浄して、さらに水で洗浄すると、金型表面と反応していない $\text{SiCl}_4$ 分子は除去され、金型表面に

【化3】や

【化4】等のシロキサン単分子膜13が得られる（図4）。

【0023】

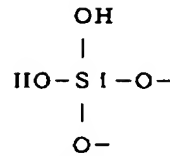
【化3】



【0024】

【化4】

6



なお、このときできた単分子膜13は金型とは $-\text{SiO}-$ の化学結合を介して完全に結合されているので剥がれることが全く無い。また、得られた単分子膜は表面に $\text{SiOH}$ 結合を数多く持つ。当初の水酸基のおよそ3倍程度の数が生成される。

【0025】そこでさらに、フッ化炭素基及びクロロシラン基を含む物質を混ぜた非水系の溶媒、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用い、1%程度の濃度で溶かした80% $n$ -ヘキサデカン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液を調整し、前記表面に $\text{SiOH}$ 結合を数多く持つ単分子膜の形成された金型を1時間程度浸漬すると、金型表面に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{O}-)$ の結合が生成され、フッ素を含む単分子膜14が下層のシロキサン単分子膜と化学結合した状態で金型表面全面に亘りおよそ15オングストロームの膜厚で形成できた（図5）。なお、単分子膜は剥離試験を行なっても全く剥離することがなかった。

【0026】さらにまた、上記実施例では、フッ化炭素系界面活性剤として $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ を用いたが、アルキル鎖部分にエチレン基やアセチレン基を付加したり組み込んでおけば、単分子膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるのでさらに単分子膜の硬度を向上させることも可能である。

【0027】なお、フッ化炭素系界面活性剤として上記のもの以外にも $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_n(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ 等が利用できる。

【0028】以上実施例で説明した通り、きわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を成形用部材表面に形成するため、成形用部材本来の形状を損なうことがない。また、このフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。従って、きわめて離型効果の高い高性能成形用部材を提供することができる。さらにこのことにより、メンテナンスを大幅に削減できる効果も大きい。また、耐熱性は、300℃以上あり、1万回以上の使用でも離型性は劣化することがなかった。さらに本発明においては、適用できる成形用部材として、プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールなどを例示したが、離型性効果を利用するものであればいかなる部材に

も応用することができる。

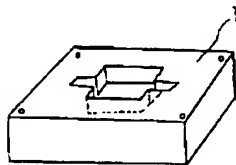
【0029】

【発明の効果】以上の通り本発明によれば、薄膜はフッ素を含む化学吸着単分子膜を少なくとも含み、かつ前記薄膜は基材と化学結合によって形成されているので、耐久性に優れ、汚れが付着しないか、付着しても簡単に除去されるような防汚効果の高い離型性能の優れた高性能成形用部材とすることができる。また、きわめて薄いナノメートルレベルの膜厚のフッ化炭素系単分子膜を成形用部材表面に形成するため、成形用部材本来の形状を損なうことがない。さらに、この薄膜はフッ化炭素系単分子膜は撥水撥油性にも優れており、表面の防汚効果を高めることが可能となる。また、耐熱性も300℃以上有る。従って、撥水撥油防汚効果が高く離型性能の優れた高性能成形用部材を提供することができる。

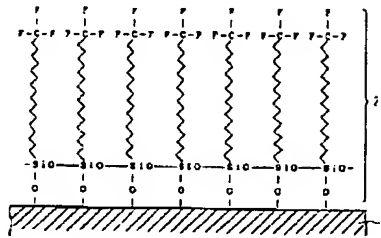
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の成形用部材の代表的な例であるプレス

【図1】



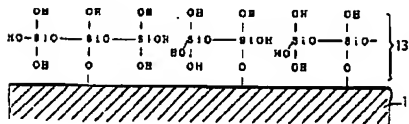
【図2】



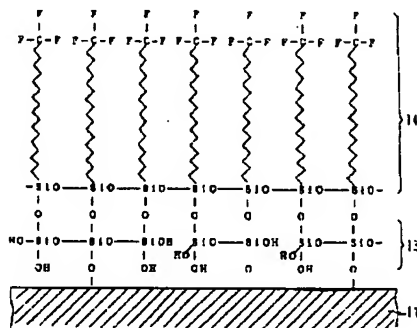
【図3】



【図4】



【図5】



金型の斜視図である。

【図2】本発明のプレス金型の表面を分子レベルまで拡大した断面概念図である。

【図3】本発明の金型の第2の実施例を説明するためにステンレス製金型の表面を分子レベルまで拡大した断面工程概念図である。

【図4】本発明の第2の実施例を説明するための金型の表面のシリキサン系単分子膜を分子レベルまで拡大した断面工程概念図である。

【図5】本発明の第2の実施例を説明するための金型の表面のフッ素系単分子膜を分子レベルまで拡大した断面工程概念図である。

【符号の説明】

1…プレス金型、 2、14…単分子膜、 11…ステンレス製金型、 12…水酸基、 13…シリキサン単分子膜。